

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-326401

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

B29C 55/14
 B32B 27/34
 C08J 5/18
 C11B 5/73
 // B29K 77:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 11-141447

(22)Date of filing : 21.05.1999

(71)Applicant : TORAY IND INC

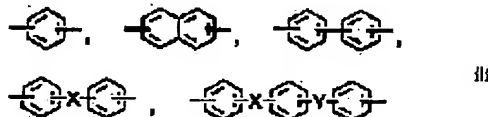
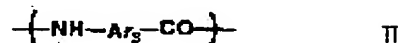
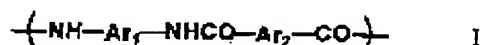
(72)Inventor : NAKAJIMA YUICHI
 YASHIRO TOSHIYA
 TSUKUDA AKIMITSU

(54) AROMATIC POLYAMIDE FILM AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium suitable for high capacitance, in which electromagnetic conversion characteristics and dimensional stability under high tension are excellent and a reading error at the time of regeneration is difficult to be caused in the case of being used as the magnetic recording medium.

SOLUTION: At least unidirectional tensile modulus is ≥ 7 GPa and coefficient of plane orientation is ≤ 0.2 and ≥ 0.8 . In a shrinkage factor $\square 1$ in the lateral direction when a film is stretched by 1% in the longitudinal direction and a shrinkage factor $\square 10$ in the lateral direction when the film is stretched by 10%, $\square 1/\square 10 \leq 0.9$. The aromatic polyamide which contains a repeating unit shown in formula I and/or formula II at ≥ 50 mol%, is desirable and the aromatic polyamide containing the repeating unit at ≥ 70 mol% is more desirable. Wherein, for example, Ar1, Ar2 and Ar3 are shown by formula III. X and Y are selected from among -O-, -CH2-, -CO-, -SO2-, -S-, -C(CH3)2- or the like but do not limited by these.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-326401

(P2000-326401A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特開 (参考)
B 2 9 C 55/14		B 2 9 C 55/14	4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	4 F 2 1 0
G 1 1 B 5/73		G 1 1 B 5/704	5 D 0 0 6
// B 2 9 K 77:00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-141447

(22) 出願日 平成11年5月21日 (1999.5.21)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 中島 優一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 家城 敏也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】電磁変換特性および高張力下での寸法安定性に優れ、磁気記録媒体としたときに再生時の読み取りエラーなどが起こりにくく、高容量に適した磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】少なくとも一方向における引張弾性率が7 GPa以上、面配向係数が0.2以下0.8以上であって、フィルムを長手方向に1%延伸したときの幅方向への収縮率 r_1 、および10%延伸した時の幅方向への収縮率 r_{10} が $r_1/r_{10} \leq 0.9$ であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方向における引張弾性率が7 GPa以上、面配向係数が0.2以上0.8以下であって、フィルムを長手方向に1%延伸したときの幅方向への収縮率 γ_1 、および10%延伸した時の幅方向への収縮率 γ_{10} が(1)式を満たす芳香族ポリアミドフィルム。

$$\gamma_1 / \gamma_{10} \leq 0.9 \quad (1)$$

【請求項2】少なくとも一方向における熱膨張係数が $0 \sim 40 \times 10^{-6} (\text{cm/cm}) / ^\circ\text{C}$ 、湿度膨張係数が $0 \sim 30 \times 10^{-6} (\text{cm/cm}) / \% \text{RH}$ であることを特徴とする請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】請求項1または2に記載のフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、寸法安定性の良好な芳香族ポリアミドフィルムに関する。さらには、該フィルムを用いた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、磁気記録媒体用ベースフィルムとしては、PET（ポリエチレンテレフタレート）やPEN（ポリエチレンナフタレート）が用いられている。また、より耐熱性の優れた高剛性の芳香族ポリアミドフィルムを磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いることが提案されている。近年、ビデオテープやデータ記録用の磁気記録媒体は高容量化のため、またMRヘッドなどの実用化により、記録波長の短波長化、トラック幅の狭小化が急速に進み、高記録密度化と記録面積が飛躍的に増大し、高出力の電磁変換特性が必要とされている。このため、磁気テープ走行時の記録、再生中における張力変動や、スタート、ストップ時にかかる張力によって引き起こされる磁気記録媒体の微小領域における寸法変化

が重大な問題となってくる。これは長手方向にわずかな寸法変化が起きたとき、幅方向の変化量が大きければ、記録再生の際にエラーを生じ易くなるためである。また、磁気記録媒体の薄膜化、記録再生速度の増大化により、ベースフィルムにはこれまでにない高い寸法安定性が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決し、微小領域における寸法安定性が高く、磁気記録媒体としたときに記録再生時のエラーなどが起こりにくく、電磁変換特性の良好な芳香族ポリアミドフィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、フィルムの面配向係数がある範囲内であり、かつフィルムを長手方向に延伸したときの幅方向への収縮率の値を限定することにより、これらの課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、少なくとも一方向における引張弾性率が7 GPa以上、面配向係数が0.2以上0.8以下であって、フィルムを長手方向に1%延伸したときの幅方向への収縮率 γ_1 、および10%延伸した時の幅方向への収縮率 γ_{10} が $\gamma_1 / \gamma_{10} \leq 0.9$ を満たす芳香族ポリアミドフィルムである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における芳香族ポリアミドとは、次の一般式(I)および/または一般式(II)で表される繰返し単位を50モル%以上含むものが好ましく、70モル%以上含むものがより好ましい。

一般式(I)

【0006】

【化1】



【0007】一般式(II)

【0008】

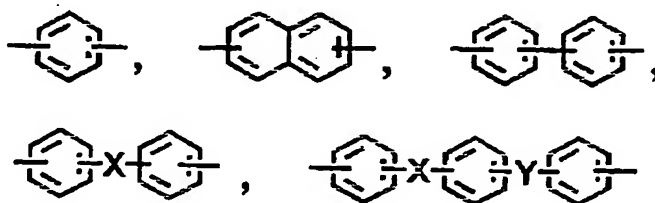
【化2】



【0009】ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃は例えば、

【0010】

【化3】



【0011】などが挙げられ、X、Yは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 等から選ばれるが、これらに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、塩素、フッ素、臭素などのハロゲン（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基）、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0012】特性面からは上記の芳香環がパラ位で結合されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは75%以上を占める重合体が、寸法安定性がよく高弾性率のフィルムが得られるため好ましい。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン（特に塩素）で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上であると、温度膨張係数が小さくなるため好ましい。

【0013】該芳香族ポリアミドは、一般式(I)および/または一般式(II)で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0014】本発明のフィルムは少なくとも一方向での引張弾性率が7GPa以上であることが必要である。一方向での引張弾性率が7GPa以上であると薄膜化しても取り扱いやすく、磁気記録媒体とした場合にヘッドタッチが良好であり、電磁変換特性が良好となる。また、一方向での引張弾性率が7GPa未満であると磁気テープとしての走行性が危うくなる。さらに好ましくはフィルムのすべての方向で8GPa以上、さらに好ましくは10GPa以上である。

【0015】また、本発明のフィルムは長手方向と幅方向の引張弾性率の比 E_{TD}/E_{HD} が $0.8 \leq E_{TD}/E_{HD} \leq 3$ であると、さらに良好な記録再生特性が得られるので好ましく、 E_{TD}/E_{HD} が $1 < E_{TD}/E_{HD} < 2$ であるとさらに好ましい。

【0016】本発明の面配向係数は、0.2以上0.8以下であることが必要である。ここで言う面配向係数は、フィルムの長手方向の屈折率を n_x 、巾方向の屈折率を n_y 、厚み方向の屈折率を n_z としたとき、(面配向係数) = $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ で表されるものである。

【0017】面配向係数がこの範囲であると、長手方向延伸時の幅方向収縮率が小さく、寸法安定性の良いフィルムとなる。また、磁気テープとしたときの電磁変換特性も良好となる。さらに、フィルムのスリット性も良好であるという効果もある。

【0018】面配向係数が0.2未満の場合には、収縮率が大きくなるため電磁変換特性が低下して好ましくな

いだけでなく、切断部分にヒゲが生じやすく、磁気テープとした場合にドロップアウトが多くなったり、切断部分に盛り上がりが生じて巻き姿の悪化を招くこともある。

【0019】面配向係数が0.8を超えるとフィルムが裂けたり、2層に剥離しやすくなるため実用上好ましくない。また、スリット時に切り粉が発生し磁気テープとしたときにデータ欠損などを起こすこともある。

【0020】面配向係数は、好ましくは0.21以上0.60以下、さらに好ましくは0.22以上0.45以下であると上記効果がより一層発揮される。

【0021】また、本発明においては、更に、フィルムを長手方向に1%延伸したときの幅方向への収縮率 r_1 および10%延伸した時の幅方向への収縮率 r_{10} の比 r_1/r_{10} は0.9以下である必要がある。

【0022】幅方向の収縮率 r は長手方向の伸びが大きくなるほど大きくなる傾向がある。そして、 r_1 のような長手方向歪みが小さな領域では、幅方向の収縮は小さければ小さいほどフィルムの寸法変化が小さくデータの記録・再生時の小さな張力変動による記録・再生ミスが発生しにくいので好ましい。 r_1 の値としては好ましくは0.008以下、更に好ましくは0.007以下、更に好ましくは0.006以下である。

【0023】一方、収縮率 r_{10} のような長手方向の歪みが比較的大きな領域では、ある程度幅方向に収縮することがデータの正確な記録再生およびテープの柔軟性を保つ上で好ましい。 r_{10} の値としては、好ましくは0.005以上0.09以下、さらに好ましくは0.01以上0.08以下である。

【0024】以上のような r_1 と r_{10} のバランスから、 r_1/r_{10} が0.9以下であるときに磁気テープの正確な記録再生に良好な状態となる。

【0025】 r_1/r_{10} が0.9より大きいとフィルム走行時のわずかな張力変動での寸法変化が大きく、磁気テープとした時の記録・再生エラーが生じ易い。また r_1/r_{10} は小さいほど良いが工業的に生産しうる範囲としては、0.1以上である。 r_1/r_{10} は好ましくは0.9以下、更に好ましくは0.85以下であると上記効果が一層発揮されるので好ましい。

【0026】本発明のフィルムの熱膨張係数は、 $0 \sim 40 \times 10^{-6} (cm/cm)/^{\circ}C$ であると、温度変化による寸法変化が小さく、磁気記録媒体としたときに良好な記録再生特性を得やすいので好ましい。

【0027】本発明におけるフィルムの200℃(5分間)における熱収縮率は少なくとも一方向、好ましくはすべての方向で3%以下であることが好ましい。熱寸法安定性がこの範囲外であると、製品の加工工程でカールなどの平面性悪化を招き易くなり、さらに、高温下で保管したり使用したりした場合に、寸法変化が大きく記録再生特性の点で好ましくない。

【0028】本発明のフィルムの湿度膨張係数は $0 \sim 30 \times 10^{-6} (\text{cm}/\text{cm})/\% \text{RH}$ 以下であると、湿度変化や吸湿による寸法変化が小さく、磁気記録媒体としたときに良好な記録再生特性を得やすいので好ましく、この範囲外であると高湿下での使用の際に製品の平面性悪化が起こって出力特性が低下する場合がある。

【0029】これらの引張弾性率、面配向係数、収縮率、熱膨張係数、湿度膨張係数は、複合的にフィルムに作用しフィルムの寸法安定性に寄与するので、同時にすべてにおいて上記範囲を満たすことが好ましい。

【0030】本発明のフィルムには、フィルムに滑り性を付与するために粒子を含有させても良い。含有される粒子の粒径および含有量は用途により適宜選択されるべきであるが、その平均一次粒径は $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、フィルムに含有される粒子の含有量は $0.001 \sim 5 \text{wt}\%$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 3 \text{wt}\%$ である。粒子の粒径、含有量が上記の範囲より大きい、または多いと磁気テープとしたときにはテープと磁気ヘッドとの密着性が悪く、電磁変換特性が悪化するため好ましくない。粒子の粒径、含有量が上記範囲より小さい、または少ないとフィルムの走行性が悪化し、耐久性の点から好ましくない。粒子の種類としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン粒子などの有機高分子などが挙げられる。フィルムに滑り性を付与する手法としては、粒子を添加する方法の他に、基材ポリマーに異種ポリマーをブレンドし、この異種ポリマーを製膜工程中で突起形成させる方法も用いることができる。

【0031】フィルムの表面粗さは、用途により適切な設計がなされるべきであるが、磁気記録用途としては R_p で $2 \sim 500 \text{nm}$ 、より好ましくは $3 \sim 300 \text{nm}$ 、 R_a で $0.1 \sim 100 \text{nm}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 50 \text{nm}$ 、 R_z で $2 \sim 500 \text{nm}$ 、より好ましくは $3 \sim 400 \text{nm}$ である。

【0032】本発明におけるフィルムの吸湿率は 3.5% 以下であることが好ましく、 2.5% 以下であることがより好ましい。吸湿率が 3.5% を超えると湿度変化に対する寸法安定性が悪化し易く、カールやしわなどの平面性悪化を招いたり、磁気テープの電磁変換特性が悪化することがある。

【0033】本発明におけるフィルムの伸度は 10% 以上であることが好ましく、より好ましくは 20% 以上であるとテープが適度な柔軟性を持ち加工性に優れるので望ましい。

【0034】本発明のフィルムはもちろん単層フィルムでも良いが、積層フィルムであっても良い。

【0035】本発明のフィルムは、磁気記録媒体用ベー

スフィルムとしてのみならず、フレキシブルプリント基板、感熱転写リボン、コンデンサーなどの用途にも用いることができる。

【0036】磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いる場合には、片面または両面に磁性層を設けて磁気記録媒体とする。

【0037】磁気テープの磁性層を形成する方法は、酸化鉄、酸化クロム、 Fe 、 Co 、 Fe-Co 、 Fe-Co-Ni 、 Co-Ni 等の強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし支持体フィルム上に塗布する湿式法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式法がある。

【0038】さらに、磁性層を設けた後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0039】こうして、磁性層を設けたフィルムは所定の幅にスリットして磁気記録媒体となる。

【0040】また、本発明に用いるフィルムの厚みは好ましくは、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であるが、特に磁気記録媒体用には、厚みが $6.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $4.5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以下であると良い。また、幅が $2.2 \sim 15 \text{mm}$ であって、磁気記録媒体としたときの記録密度（非圧縮時）が $15 \text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である磁気テープとしたときに、より一層効果的に本発明の効果を利用した態様とできる。記録密度は好ましくは $25 \text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上、更に好ましくは $34 \text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である。

【0041】このようにして得られた磁気記録媒体の好ましい用途としては、例えば 8mm 、デジタルビデオカセット等の民生用、プロ用、D-1、2、3等の放送局用、DDS-2、3、4、QIC、データ 8mm 、DLTなどのデータストレージ用が挙げられ、これらに限定されるものではないが、特に、データ欠落等の信頼性が重視されるデータストレージ用途に好適に用いることができる。

【0042】次に本発明のフィルムの製造方法について、説明するがこれに限定されるものではない。

【0043】芳香族ポリアミドを得る方法は例えば、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極性溶媒中で、溶液重合したり、水系媒体を使用する界面重合などで合成される。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機中和剤が使用され

る。また、イソシアネートとカルボン酸との反応から芳香族ポリアミドを得る場合には、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行われる。

【0044】これらのポリマ溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

【0045】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度 η_{inh} （ポリマ0.5gを98%硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値）は、0.5（dl/g）以上であることが好ましい。

【0046】粒子の添加方法は、粒子を予め溶媒中に十分スラリー化した後、重合用溶媒または希釈用溶媒として使用する方法や、製膜原液を調製した後に直接添加する方法などがある。

【0047】製膜原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃度は2～40wt.%程度が好ましい。

【0048】上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行われる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがあり、いずれの方法で製膜しても差し支えないが、ポリマー溶液中に無機塩が含まれる場合には、これを抽出するために湿式工程が必要であり乾湿式法および湿式法を用いる。

【0049】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラムやエンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己支持性をもつポリマー濃度（PC）35～60wt.%まで乾燥する。

【0050】この乾式工程において目的とする範囲の面配向係数のフィルムを得るために、まず1段目の乾燥において、急激な面内配向を抑えるため50～100℃の低温で5秒～15分間乾燥させた後、2段目の乾燥を150℃以上の高温で5秒～15分間行うことが好ましい。この乾式工程における乾燥は、1段目、2段目に相当する乾燥をそれぞれ2段以上の多段階で行ってもよいし、また、乾燥温度を連続的に低温から高温に変化させてもよい。

【0051】乾式工程を終えたフィルムは冷却し、支持体から剥離された後、フィルムに十分な面内配向と共に自己支持性を持たせるために、室温までフィルムを冷却することが好ましい。その後、次の湿式工程の湿式浴に導入され、脱塩、脱溶媒が行われる。湿式浴組成は、ポリマーに対する貧溶媒であれば特に限定されないが、水、あるいは有機溶媒/水の混合系を用いることができる。有機溶媒/水混合系の組成比は有機溶媒/水=70/30～0/100であるが、好ましくは60/40～30/70であると目的のフィルムを得やすい。湿式浴

中には無機塩が含まれていてもよいが最終的には多量の水でフィルム中に含まれる溶媒や無機塩を抽出することが好ましい。湿式工程を通ったフィルムは、続いて、テンター内で乾燥と熱処理が行われてフィルムとなる。

【0052】以上のようにして形成されるフィルムは、その製膜工程中、目的とする面配向係数、収縮率、熱膨張係数、湿度膨張係数とするため、機械的性質および寸法安定性向上のため延伸が行われる。延伸は、最初にフィルム長手方向、次いで幅方向に延伸、あるいは最初に幅方向、次いで長手方向に延伸する逐次二軸延伸法や長手方向、幅方向を同時に延伸する同時二軸延伸法などを用いることができる。これらの延伸方法は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどのフィルム化で行われている熔融製膜における延伸法として良く知られているが、本発明のような溶液製膜で得るフィルムの場合には、フィルム中に溶媒や湿式浴成分が含まれており、またそれらはフィルム外への移動を含んだプロセスであるため目的とするフィルムを得るためには特別な手法が必要となる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法が装置上および操作性の点から好ましい。延伸条件としては、ポリマー組成等により適正な条件を選択することが必要であるが、フィルムの長手方向の延伸倍率は1.0～2.0倍、幅方向の延伸倍率は1.1～3.0倍であることが、目的の熱膨張係数、湿度膨張係数を得るうえで好ましい。また、延伸温度は200～350℃であることが好ましい。延伸温度が200℃よりも低いと延伸時にフィルム破れが生じ易い。また、延伸温度が350℃より高いと結晶化度が上がりすぎるため、目的の収縮率を得る上で好ましくない。

【0053】延伸後フィルムには熱処理が施されるが、目的の収縮率を得るためには、延伸後の熱処理の前にフィルムをリラックスさせた後、延伸後と同じ幅に戻してから熱処理を行うことが重要である。ここで、リラックスさせる割合は、フィルムの全幅の10%以下が好ましく、より好ましくは5%以下である。また、熱処理の温度については、今まで様々な研究がなされてきたが、熱処理は200～450℃で1秒～5分間行われるのが好ましい。熱処理がこの温度以下であると結晶化不足となり、十分な機械特性が得られない。また、この範囲以上であるとフィルムが脆くなり実用に耐えない。更に、目的の熱膨張係数、湿度膨張係数を得るためには、250℃～350℃であることが好ましい。

【0054】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する方法が一つの例として挙げられる。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいて、その上に他の層を形成する方法などがある。

【0055】以上のようにして本発明のフィルムが得られるがこれらに限定されるものではない。また、芳香族ポリアミド以外のポリマーからなる本発明のフィルムの製造方法には、それぞれのポリマーに適した方法が用いられる。

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

(1) 弾性率

オリエンテック社製テンシロンを用い、試料幅10mm、試料長50mm、引張速度300mm/分で測定した。

(2) 面配向係数

長手方向および巾方向の屈折率(n_x 、 n_y)の測定にはニコン社製位相差測定装置NPD-M-1000を用いた。キセノンランプを光源として測定波長590nmにて、光線を入射角70°で試料にあてたときの反射光から屈折率を測定した。また、厚み方向の屈折率(n_z)はアタゴ社製アッペの屈折計4形を用い、ナトリウムD線(589nm)を光源として中間液に屈折率1.79の硫黄ヨウ化メチレン溶液を用いて測定し、下式より面配向係数を求めた。また、測定はいずれも室温25℃の雰囲気下で行った。

【0056】面配向係数 = $(n_x + n_y) / 2 - n_z$

(3) 収縮率の測定

次の測定方法で行った。

【0057】(i) フィルムをダンベル型に切り取りサンプルを作成する。フィルムの長手方向をサンプルの長手方向(引張方向)とした。サンプルには2mm四方の格子をプリントゴッコで印刷(あるいはペンで描画)する。

【0058】(ii) サンプルを手動延伸機にセットし、長手方向(MD)に破断するまで延伸する。

【0059】(iii) 延伸時の格子の歪む様子をデジタルマイクロスコープ(キーエンス-6200)を用いて50倍で撮影し、Hi-8ビデオデッキに録画する。

【0060】(iv) 得られた映像を画像解析ソフト(TOYBO-V10)で画像解析し、格子間の長さを計測し、長手方向と直角方向(幅方向(TD))の収縮率 r を測定する。

【0061】(iv) 長手方向に1%延伸したときの収縮率 r を r_1 、10%延伸したときの収縮率 r を r_{10} とする。

(4) 熱膨張係数

熱収縮や吸脱湿の影響を除くため、フィルムを一旦150℃まで加熱し徐々に冷却していった時の80~150℃における寸法変化から計算した。寸法変化量は熱機械分析計(TMA)により測定した。

(5) 湿度膨張係数

高温高湿槽に巾1cm、試長15cmになるようにセットし、一定湿度(約30%RH)まで脱湿し、フィルム

長が一定になった後、加湿(約80%RH)すると吸湿により伸び始める。約24時間後吸湿は平衡に達してフィルムの伸びも平衡に達する。この時の伸び量から下式により計算する。

【0062】湿度膨張係数 $((\text{cm}/\text{cm})/\%RH)$
= 伸び量 / (試長 × 湿度差)

(6) 出力特性

フィルムに下記組成の磁性塗料をグラビヤロールにより塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。さらに、小型テストカレンダー装置(スチールロール/ナイロンロール、5段)でカレンダー処理をして、温度:70℃、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチにスリットし、バンケーキを作製した。

【0063】(磁性塗料の組成)

・ Co含有酸化鉄	: 100重量部
・ 塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体	: 10重量部
・ ポリウレタンエラストマ	: 10重量部
・ ポリイソシアネート	: 5重量部
・ レシチン	: 1重量部
・ メチルエチルケトン	: 7.5重量部
・ メチルイソブチルケトン	: 7.5重量部
・ トルエン	: 7.5重量部
・ カーボンブラック	: 2重量部
・ ラウリン酸	: 1.5重量部

磁気テープをテープカセットに充填し、試験用のテープカセットを得た。得られた試験用テープカセットと、ヘリカルスキャン型回転ヘッドを用いて、上記磁気テープに記録波長0.45 μm の信号を記録し、これを再生した際の出力(再生出力)を測定した。なおリファレンステープとして、比較例1の磁気テープを用い、これの出力を100%とした相対値で表し、99%以上を良好とした。

(7) テープのエラーレート

磁気テープをテープカセットに充填して、エラーカウンターを用いて30℃65%RHの条件下で連続走行させる間のテープのエラーレートを磁気ヘッドとしてヘリカルスキャン型回転ヘッドを用いてテープの走行速度を100inch/秒、200inch/秒として測定し、200inch/秒と100inch/秒のエラーレートの差を求め、エラーレート差が0.10(1/MB)以下を良好とした。

【0064】

【実施例】次に実施例に基づき、本発明の実施態様を説明する。

【0065】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として85モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと、15モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに98.5モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを

添加し、2時間攪拌して重合を完了させた。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10.5重量%、粘度3500ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2.0wt%添加した。

【0066】このポリマ溶液を乾式工程に導入し、エンドレスベルト上にTダイから流延し、まず90℃の熱風で2分間加熱を行った後、次に180℃の熱風で2分間加熱し溶媒を蒸発させ、自己支持性のあるポリマー濃度40wt%のフィルムをベルトから連続的に剥離した。室温まで冷却した後、湿式浴としてNMP/水=30/70、温度50℃の湿式浴にフィルムを導入して、5分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行い、その間にニップロール間で1.20倍、長手方向に延伸を行った。次に50℃の水浴に5分間フィルムを導入して溶媒抽出を行った。次にテンターでフィルムを巾方向に1.40倍延伸し、2%リラックスさせた後、フィルムをリラックス前と同じ幅まで戻し、乾燥と熱処理を280℃で行い徐冷して厚み4.4μmのフィルムを得た。

【0067】このフィルムの引張弾性率は長手方向(MD)、幅方向(TD)各々12.6、13.8GPa、面配向係数は0.254、収縮率 r_1/r_{10} は0.47であった。長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は 18×10^{-6} 、 16×10^{-6} (cm/cm)/℃、湿度膨張係数は 22×10^{-6} 、 18×10^{-6} (cm/cm)/%RHあった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの出力特性は108%であり良好であった。また、エラーレートは100inch/秒、200inch/秒で0.20(/MB)、0.22(/MB)であり高速での走行下でも読み取りエラーの少ない良好な磁気テープであった。

【0068】実施例2、3

実施例1と同じポリマー溶液を用いて、延伸倍率を表1の条件とし、幅方向の延伸後のリラックスについてそれぞれ5%と8%リラックスさせ、熱処理温度をそれぞれ280℃と300℃にしたほかは、実施例1と同様の工程で製膜しフィルムを得た。このフィルムの評価結果は表1のようになり、磁気テープの出力特性、エラーレートともに良好であった。

【0069】比較例1

実施例1と同じポリマーをフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しエンドレスベルト上にTダイから流延し、160℃の熱風で溶媒を蒸発させ、自己支持性のあるポリマー濃度50wt%のフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に湿式浴としてNMP/水=10/90、温度40℃の湿式浴にフィルムを導入して、5分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行い、その間にニップロール間で1.20倍長手方向に延伸を行った。次に50℃の水浴に5分間フィルムを導入して溶媒抽出を行った。次にテンターで巾方向に1.10倍

延伸した後、3%リラックスさせた後、フィルムをリラックス前と同じ幅まで戻し、乾燥と熱処理を250℃で行い徐冷して厚み4.4μmのフィルムを得た。

【0070】このフィルムの引張弾性率は長手方向(MD)、幅方向(TD)各々11.0、8.5GPaで、面配向係数は0.181、収縮率 r_1/r_{10} は0.44であった。長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は 33×10^{-6} 、 28×10^{-6} (cm/cm)/℃、湿度膨張係数は 29×10^{-6} 、 38×10^{-6} (cm/cm)/%RHあった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの出力特性を100%とした。また、エラーレートは100inch/秒では0.3(/MB)であったが、200inch/秒では0.47(/MB)であり、高速での読み取りエラーが多い不良な磁気テープであった。

【0071】比較例2

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として50モル%に相当する2-クロロパラフェニレンジアミンと、50モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルメタンとを溶解させ、これに98.5モル%に相当するイソフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度13重量%、粘度3800ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2.0wt%添加した。

【0072】このポリマ溶液をフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しエンドレスベルト上にTダイから流延し、まず90℃の熱風で2分間加熱を行った後、次に180℃の熱風で2分間加熱し溶媒を蒸発させ、自己支持性のあるポリマー濃度45wt%のフィルムをベルトから連続的に剥離した。室温まで冷却した後、湿式浴としてNMP/水=30/70、温度50℃の湿式浴にフィルムを導入して、5分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行い、その間にニップロール間で1.03倍長手方向に延伸を行った。次に50℃の水浴に5分間フィルムを導入して溶媒抽出を行った。次にテンターで巾方向に1.05倍延伸した後、3%リラックスさせ、フィルムをリラックス前と同じ幅まで戻し、乾燥と熱処理を380℃で行い徐冷して厚み4.4μmのフィルムを得た。

【0073】このフィルムの引張弾性率は長手方向(MD)、幅方向(TD)各々5.8、6.2GPaで、面配向係数は0.375、収縮率 r_1/r_{10} は0.79であった。長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は 52×10^{-6} 、 45×10^{-6} (cm/cm)/℃、湿度膨張係数は 126×10^{-6} 、 103×10^{-6} (cm/cm)/%RHあった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの出力特性は91%であり不良であった。また、エラーレートは100inch/秒で0.23(/MB)であったが、200inch/秒で0.51(/MB)であり、高速での

走行下で読み取りエラーの多い不良な磁気テープであった。

【0074】比較例3

比較例2と同様のポリマ溶液をフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しエンドレスベルト上にTダイから流延し、90℃の熱風で2分間加熱を行った後、次に180℃の熱風で2分間加熱し溶媒を蒸発させ、自己支持性のあるポリマー濃度45wt%のフィルムをベルトから連続的に剥離した。室温までフィルムを冷却した後、湿式浴としてNMP/水=30/70、温度50℃の湿式浴にフィルムを導入して、5分間残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行い、その間にニップロール間で1.20倍、長手方向に延伸を行った。次に50℃の水浴に5分間フィルムを導入して溶媒抽出を行った。次にテンターで巾方向に1.55倍延伸した後、12%リラックスさせてから再びフィルムをリラックス前

と同じ幅まで戻し、熱処理を200℃で行い、徐冷して厚み4.4μmのフィルムを得た。

【0075】このフィルムの引張弾性率は長手方向(MD)、幅方向(TD)各々6.8、9.1GPaで、面配向係数は0.391、収縮率 γ_1/γ_{10} は0.98であった。長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は 19×10^{-6} 、 12×10^{-6} (cm/cm)/℃、湿度膨張係数は 18×10^{-6} 、 15×10^{-6} (cm/cm)/%RHあった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの出力特性は94%であり不良であった。また、エラーレートは100inch/秒では0.26 (/MB)であったが、200inch/秒では0.55 (/MB)であり、高速での読み取りエラーが多い不良な磁気テープであった。

【0076】

【表1】

表1

	延伸倍率 (倍) (MD/ID)	熱処理 温度 (℃)	リラック ス度 (%) (TD)	引張弾性率 (GPa) (MD/TD)	面配向 係数	γ_1/γ_{10}	熱膨張係数 $\times 10^{-6}$ (cm/cm)/℃ (MD/ID)	湿度膨張係数 $\times 10^{-6}$ (cm/cm)/%RH (MD/TD)	出力特性 (%)	エラーレート (/MB)		
										100 インチ/秒	200 インチ/秒	(200インチ/秒) - (100インチ/秒)
実施例1	1.20/1.35	280	2	12.6/13.8	0.254	0.47	18/16	22/18	108	0.20	0.22	0.02
実施例2	1.25/1.20	280	5	13.0/12.2	0.243	0.51	23/18	25/27	105	0.22	0.24	0.02
実施例3	1.10/1.50	300	8	11.0/16.8	0.276	0.38	44/31	62/41	102	0.22	0.28	0.06
比較例1	1.20/1.10	250	3	11.0/8.5	0.181	0.44	33/28	29/38	100	0.30	0.47	0.17
比較例2	1.03/1.05	380	3	8.8/6.2	0.375	0.79	52/45	126/103	91	0.23	0.51	0.28
比較例3	1.20/1.55	200	12	6.8/9.1	0.391	0.98	19/12	18/15	94	0.26	0.55	0.31

【0077】

【発明の効果】本発明の面配向係数及び幅方向の収縮率がある一定の範囲内にある寸法安定性の高い芳香族ポリアミドフィルムを用いることにより、磁気記録媒体としたときに、高速で記録再生しても読みとりエラーが起きにくく、電磁変換特性の優れた磁気テープを得ることが

できる。さらに、寸法安定性に優れるために、記録波長を短く、トラックピッチを狭くするなど、高容量化が可能となる。また、本発明によるフィルムは、磁気記録用途に限らず、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、感熱転写リボン等の寸法安定性を要する用途にも用いることもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B29L 7:00

識別記号

FI

(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA56 AF15Y AF20Y AF53Y
AF54 AH14 BA01 BB06 BB08
BC01

4F100 AA20H AK47A AR00B BA02
BA03 BA06 BA10B BA13
CA23 GB41 GB43 JA02A
JA20A JG06B JG10 JK07A
JK08A JL04 YY00A

4F210 AA30 AE01 AG01 AG03 AH38
QA02 QA03 QC06 QG01 QG18
QW12 QW17

5D006 CB03 CB07 FA00